УДК 678.046.3:678.046.78:678.065.3

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ НА ОТВЕРЖДЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

И.А. Бородина, В.В. Козик, Л.П. Борило

Томский государственный университет
E-mail: sasha@elefot.tsu.ru

Изучено влияние природных минералов диопсида, волластонита и цеолита на скорость отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы: исследовано изменение вязкости и объемной усадки в зависимости от вида силиката и степени наполнения. Проведен сравнительный анализ свойств композитов с различными наполнителями.

Особенностью процесса отверждения полиэфирных смол, в отличие от феноло-формальдегидных и других поликонденсационных смол, является образование пространственного полимера вследствие сополимеризации ненасыщенного полиэфира и мономера, протекающей по радикальному механизму, без выделения побочных продуктов. Образование сетчатого полимера сопровождается значительной усадкой и возникновением структурной неоднородности. Усадки и структурная неоднородность жестких полимеров обусловливают появление напряжений, влияющих на их прочность. Введение наполнителей снижает уровень остаточных напряжений в матрице композитов с сетчатой структурой полимера [1]. Зная закономерности отверждения полиэфирных смол и их композиций с наполнителями, становится возможным получать материалы с требуемыми эксплуатационными свойствами.

С этой целью проводилось изучение влияния силикатных наполнителей на отверждение ненасыщенных полиэфирных смол.

Композиции готовили смешением ортофталевой полиэфирной смолы марки S280E с навеской наполнителя при температуре 20 °C в течение 15 мин с последующим введением перекиси метилэтилкетона (2 мас. %). Основные характеристики смолы: содержание стирола – 30 %, вязкость – 0,7 Па·с, температура термической деформации – 60 °C. Были изучены полимерные композиции, содержащие в качестве наполнителей природные силикаты: диопсид $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ Слюдянского месторождения, волластонит $CaO \cdot SiO_2$ Синюхинского месторождения и цеолит Сахаптинского месторождения. Количество диопсида составляло – 30, 50, 60 %, волластонита – 30, 50, 55 %, цеолита – 30, 50 %.

Размер частиц наполнителей определяли седиментационным методом, площадь удельной поверхности определяли по методу Клячко-Гурвича [2], кислотно-основные свойства измеряли на универсальном иономере «ЭВ-74», по методике описанной в работе [3].

Скорость отверждения композиционных материалов на начальных стадиях и время гелеобразования определяли при 20 °C по изменению вязкости при помощи вибрационного вискозиметра «Реокинетика». Суть вибрационного способа измерения вязкости заключается в определении затухания колебаний пробного тела (зонда), погруженного в объем жидкости. Изменение объемной усадки материалов в процессе отверждения и на конечной стадии регистрировали на приборе НИИЖБ [4], представляющим собой цилиндрическую камеру с герметичной крышкой, в которую посредством резиновой пробки присоединена микробюретка. Для определения усадки в цилиндрическую камеру заливали определенное количество отверждаемой композиции, при этом камеру заполняли примерно на 3/4 объема и закрывали герметичной крышкой. Через отверстие в крышке свободный объем заполняли жидкостью, не смешивающейся со смолой и имеющей меньшую плотность (в нашем случае – машинным маслом, вязкость которого составляла 0,985 Па·с). Затем вставляли пробку с бюреткой, которую заполняли жидкостью до нулевой отметки. По изменению объема жидкости в бюретке определяли усадку на различных стадиях отверждения композиции. Используя прозрачную камеру, прослеживали процесс фазового разделения отверждаемой композиции. По результатам измерений рассчитывали степень завершенности реакции p как отношение текущей усадки A_τ к ее максимальной величине A_{max}.

Основные физико-химические показатели минеральных наполнителей представлены в табл. 1.

Природные силикаты диопсид и волластонит существенно отличаются своими кристаллографическими параметрами. Диопсид имеет короткопризматическую, а волластонит – игольчатую форму кристаллов. Площадь удельной поверхности диопсида в два раза больше, чем волластонита. Особенностью строения цеолитов является их «пористая» структура, пронизанная системой каналов и полостей. Этим обусловлено высокое значение их площади удельной поверхности.

Таблица 1. *Основные физико-химические показатели минеральных наполнителей*

Наполнитель	Плотность, г/см^3	Размер частиц, мкм	Площадь удельной поверхности*, м^2/г	pH водной суспензии	Твердость по Моосу
Волластонит	2,85	14,9±4,1	1,6	9,81±0,02	5
Диопсид	3,35	8,9±2,2	3,3	9,22±0,02	6
Цеолит	2,60	15,5±3,3	11,3	9,14±0,02	–

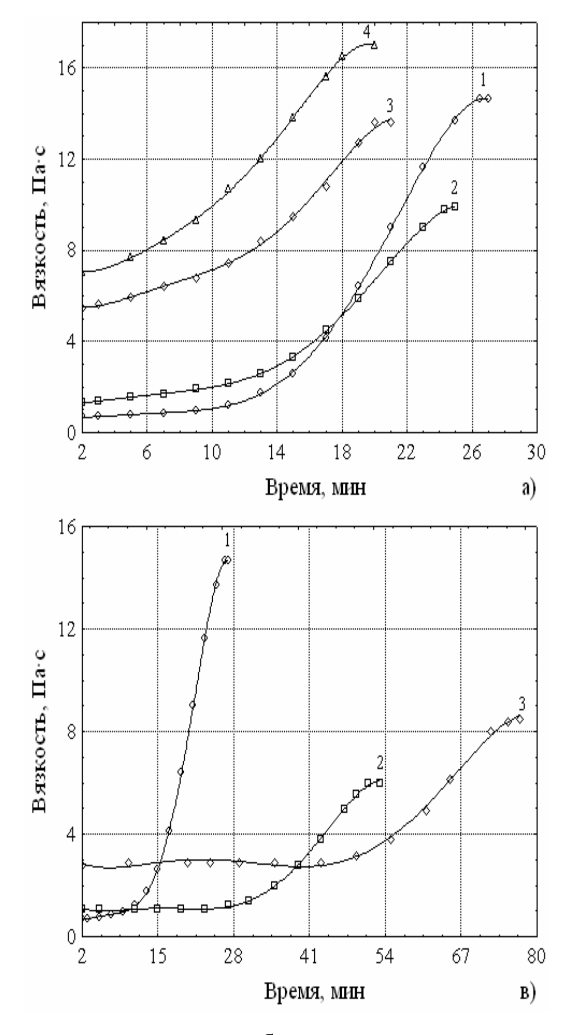
**Ошибка измерения составляет 10%*

На рис. 1 представлена кривая изменения вязкости ненасыщенной полиэфирной смолы на основе ортофталевой кислоты (кривая 1). Из графика видно, что на начальной стадии процесса отверждения наблюдается индукционный период, соответствующий 7 мин. В этот период вязкость отверждающегося материала существенно не изменяется. После точки гелеобразования (14,8 мин) процесс развивается с самоускорением, обусловленным гель-эффектом, а затем прекращается в результате обрыва растущих цепей или резкого уменьшения их подвижности.

Минеральные наполнители волластонит (рис. 1, *а*, кривые 2–4) и диопсид (рис. 1, *б*, кривые 2–4) ускоряют процесс отверждения смолы. Например, время гелеобразования композиционного материала, содержащего 30 % волластонита, составляет 14,0 мин, а содержащего 30 % диопсида – 11,6 мин. С увеличением количества наполнителя эти эффекты усиливаются.

Отверждение, протекающее в матрице на поверхности частиц наполнителя, существенно отличается от того же процесса в объеме полимера. Это различие обусловлено тем, что на поверхности наполнителя изменяются соотношения скоростей элементарных реакций, происходит избирательная адсорбция компонентов полимерной фазы, участвующих в отверждении [5]. Специфичность действия наполнителей на процесс отверждения обусловлена кислотно-основными свойствами и характером поверхности частиц. В щелочной среде отверждение ускоряется, так как повышение pH способствует распаду перекисного инициатора [4].

Существенное изменение свойств наполненных полимеров, особенно реологических и физико-механических, определяется влиянием наполнителя на структуру и свойства граничного слоя полимера, а также взаимодействием частиц наполнителя между собой. Повышение степени наполнения и степени асимметрии частиц наполнителя приводит к их агрегированию вплоть до образования непрерывной сетки, созданной в результате непосредственного контакта частиц наполнителя



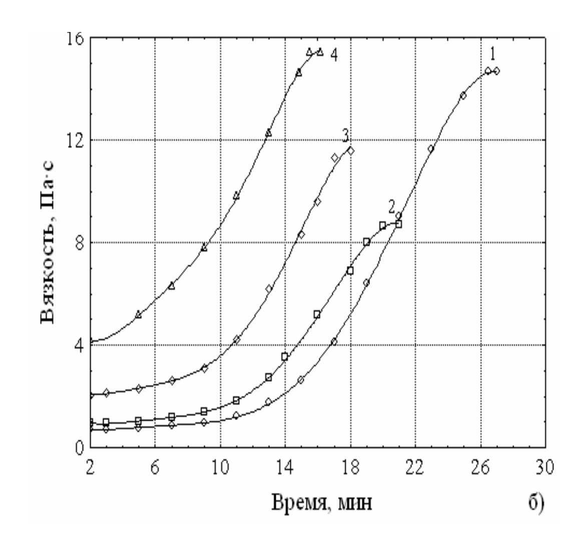


Рис. 1. *Изменение вязкости в процессе отверждения композиционного материала для: а) 1 – ненаполненная смола, 2 – 30 %, 3 – 50 %, 4 – 55 % волластонита; б) 1 – ненаполненная смола, 2 – 30 %, 3 – 50 %, 4 – 60 % диопсида; в) 1 – ненаполненная смола, 2 – 30 %, 3 – 50 % цеолита*

или слияния адсорбционных слоев полимера, окружающих контактирующие частицы [6].

Степень дисперсности наполнителя также оказывает влияние на скорость отверждения за счет адсорбции на поверхности наполнителя кислорода воздуха, ингибирующего отверждение. С повышением дисперсности – увеличением площади удельной поверхности наполнителя ингибирование возрастает. Определенный вклад в этот процесс вносит эффект снижения активности компонентов отверждающей системы, обусловленный их адсорбцией поверхностью наполнителя и частичной дезактивацией [7]. Очевидно, с этим в большей степени связано замедляющее действие цеолита на процесс отверждения полиэфирной смолы. Время гелеобразования композиционного материала, содержащего 30 % цеолита, составляет 32 мин (рис. 1, *в*, кривые 2, 3). Обладая развитой пористой структурой и значительной площадью удельной поверхности, этот наполнитель активно адсорбирует низкомолекулярные компоненты смолы.

Как видно из табл. 2, исходная вязкость композиций, наполненных волластонитом и цеолитом, превышает вязкость композиций, содержащих диопсид, что связано с меньшей плотностью указанных наполнителей.

Экспериментальным путем установлена максимальная степень наполнения, при которой возможно формование композиции: для композиций, содержащих волластонит – 55 %, диопсид – 60 %, цеолит – 50 %.

Таблица 2. *Характеристики наполненных полиэфирных композиций*

Состав композиции	Степень наполнения, мас. %	Исходная вязкость, Па·с	Исходная плотность, г/см^3	Время гелеобразования, мин	Объемная усадка, %
Смола	–	0,700	1,12	14,8	8,1
Смола – диопсид	30	0,940	1,44	11,6	5,1
	50	2,030	1,63	10,2	3,9
	60	4,200	1,72	–	3,2
Смола – волластонит	30	1,300	1,36	14,0	5,7
	50	5,450	1,50	–	4,1
	55	7,050	1,53	–	3,5
Смола – цеолит	30	1,067	1,35	32,0	5,0
	50	2,800	1,48	50,0	3,3

Ранее установлено, что введение в состав ненасыщенной полиэфирной смолы ингибиторов ее структурирования позволяет регулировать физико-механические свойства связующего [4]. Было обнаружено уменьшение внутренних напряжений в сшитой структуре связующего, снижение теплово-

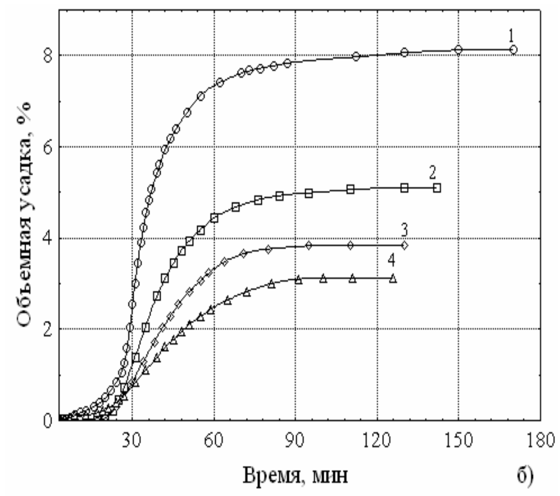
го эффекта отверждения. В наполненных материалах замедление процесса структурирования связующего обеспечивает формирование граничного слоя с меньшей степенью сшивки, обладающего большей податливостью по сравнению со связующим в объеме композита. При этом усадочные напряжения частично компенсируются благодаря деформированию граничного слоя, находящегося в резиноподобном состоянии. Образование граничного слоя связующего с деформационными характеристиками, отличающимися от аналогичных характеристик в объеме композита, и уменьшение тепловых эффектов структурирования приводят к снижению напряжений на границе «полимер-наполнитель», возникающих вследствие усадочных явлений и тепловых деформаций. Таким образом, при формировании композита, содержащего наполнитель, замедляющий отверждение создаются благоприятные возможности для увеличения прочностных характеристик.

В композитах, содержащих наполнитель, ускоряющий структурирование связующего, создаются предпосылки для формирования сшитой структуры с большими внутренними напряжениями. Использование комбинированных наполнителей: диопсид-цеолит и волластонит-цеолит, очевидно, позволит оптимизировать скорость отверждения и создавать материалы с заданными свойствами.

Объемная усадка при отверждении обусловлена увеличением плотности связующего в процессе сополимеризации за счет большого числа новых химических связей. Объемную усадку следует отличать от температурной, связанной с охлаждением. Величина усадки является критерием степени превращения и, следовательно, ее изменение отражает ход отверждения. В настоящее время недостаточно представлены данные о механизме объемной усадки ненасыщенных полиэфирных смол. По результатам наших исследований можно выделить две стадии усадки – до и после гелеобразования.

Как видно из рис. 2, экспериментальные кривые имеют перегиб, свидетельствующий о самоускорении реакции при достижении определенной глубины превращения. Это согласуется с теоретическими представлениями и опытными данными для полимеров пространственной структуры [8]. Введение минеральных наполнителей позволило снизить усадку материалов на основе полиэфирной смолы от 8 до 3 %.

Сравнивая композиции с одинаковым содержанием наполнителей, обнаружено, что большее значение степени завершенности реакции на различных этапах отверждения соответствует образцам,



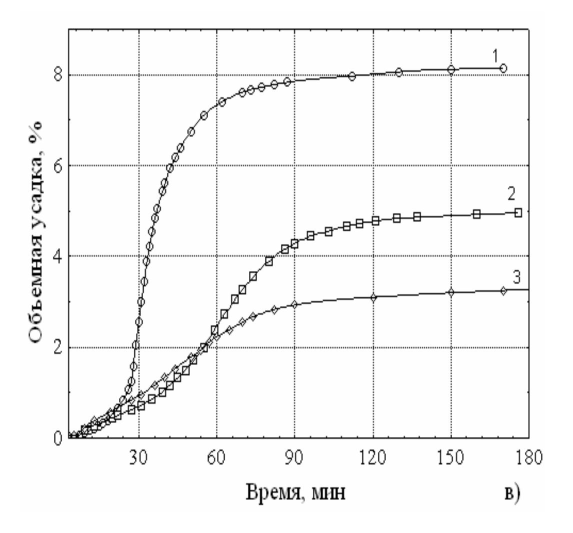


Рис. 2. *Увеличение объемной усадки в процессе отверждения композиционного материала: а) 1 – ненаполненная смола, 2 – 30 %, 3 – 50 %, 4 – 55 % волластонита; б) 1 – ненаполненная смола, 2 – 30 %, 3 – 50 %, 4 – 60 % диопсида; в) 1 – ненаполненная смола, 2 – 30 %, 3 – 50 % цеолита*

содержащим диопсид, рис. 2, *б*. Менее резкий характер нарастания объемной усадки наблюдается у композиций на основе волластонита, рис. 2, *а*. Минимальное значение p соответствует образцам, содержащим цеолит. Также было отмечено увеличение усадки на ранних стадиях отверждения композиций с цеолитом, что, скорее всего, обусловлено адсорбцией наполнителем компонентов смолы.

Приведенные результаты показывают, что природные силикаты диопсид и волластонит играют роль ускорителей отверждения полиэфирной смолы, а цеолит тормозит этот процесс. При оптимальных содержаниях волластонита и диопсида композиции на их основе можно изготовлять с частичной заменой или без введения дорогостоящих, токсичных и в контакте с инициаторами взрывоопасных органических ускорителей. Кроме того, комбинируя наполнители, можно изменять скорость отверждения и создавать материалы с требуемым комплексом свойств. Введение минеральных наполнителей позволяет снизить усадку готовых материалов от 8 до 3 %, а, учитывая их низкую стоимость и наличие больших запасов в Сибирском регионе, значительно уменьшить цену конечной продукции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батаев А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.
2. Практикум по полимерному материаловедению / Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 256 с.
3. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Саркисов Ю.С., Минакова Т.С. Методические материалы к практическим работам по определению кислотно-основных поверхности. – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2003. – 28 с.
4. Коляго Г.Г., Струк В.А. Материалы на основе ненасыщенных полиэфиров. – Минск: Наука и техника, 1990. – 143 с.
5. Малкин А.Я., Бегишев В.П. Химическое формирование полимеров. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
6. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Химмлер К.Г. Полимерные композиционные материалы в строительстве / Под ред. В.И. Соломатова. – М.: Стройиздат, 1988. – 312 с.
7. Кузнецов Г.К., Чиркова Е.А. Влияние силикатных наполнителей на отверждение полиэфирных смол // Пластические массы. – 1982. – № 3. – С. 20–23.
8. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. – М.: Наука, 1974. – 243 с.

УДК 666.123.22